



Dynamic Search: INPADOC/Family and Legal Status, Derwent World Patents Index

Records f r: pn=jp 10007712

save as alert save strategy only

Output Format: Full Record Destination: Browser display/send

Modify select refine search back to picklist

all none

Records 1 of 1 In full Format

1. 3/19/1

011709256 **Image available**

WPI Acc No: 98-126166/199812

XRAM Acc No: C98-041643

Preparation of alpha-olefin oligomer for comonomer(s) of
LLDPE - comprises reacting alpha-olefin(s) in presence of transition
metal amine and aluminium-oxy compound(s)

Patent Assignee: MITSUI PETROCHEM IND CO LTD (MITC)

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Main IPC	Week
JP 10007712	A	19980113	JP 96165011	A	19960625	C08F-004/623	199812 B

Priority Applications (No Type Date): JP 96165011 A 19960625

Patent Details:

Patent	Kind	Lan	Pg	Filing Notes	Application	Patent
JP 10007712	A		8			

Abstract (Basic): JP 10007712 A

Preparation of alpha -olefin oligomer comprises reacting alpha -olefin(s) in the presence of compounds of formulae (1) and (R11)mAl(OR12)nXpHq (2), M = transition metal; R1-R9 = H, OH, linear or branched alkyl, alkenyl or aryl, and two of R1-R9 may be bonded together to form a ring, wherein they may have substituent(s); X1-X3 = H, halogen or linear or branched alkyl; R11, R12 = 1-15C hydrocarbyl; X = halogen; m = above 0 - 3; n, p, q = 0-below 3; and m+n+p+q = 3.

In an example, 0.5g alpha , alpha ', alpha ''-tripyridine, 1.0g of a complex of chromium (III)-THF and 30 ml methylene chloride were placed in a flask and stirred at room temperature for 3 hours under Argon gas-atmosphere to give 0.68g alpha , alpha ', alpha ''-tripyridinechromium (III) chloride (D). In a 50 ml:autoclave was placed 0.50 mmol compound (D), 5.0 mmol Al(Et)3 and 10 ml toluene. Ethylene was fed to 30 kg/cm2 at 130 deg. C and kept for 1 hour to give 1-hexene. Gas chromatography showed a selectivity for 1-hexene of 77%.

USE - The oligomer is used for comonomer(s) of LLDPE.

ADVANTAGE - The oligomer, e.g. 1-hexene, is obtained from ethylene efficiently.

Dwg.0/0

Title Terms: PREPARATION; ALPHA; OLEFIN; OLIGOMER; COMONOMER; LLDPE;
COMPRISE; REACT; ALPHA; OLEFIN; PRESENCE; TRANSITION; METAL; AMINE;
ALUMINIUM; OXY; COMPOUND

Derwent Class: A17; E12

International Patent Class (Main): C08F-004/623

International Patent Class (Additional): C08F-010/00

File Segment: CPI

Manual Codes (CPI/A-N): A02-A06; A04-G01A; A10-B08; E05-B02; E05-L; E05-M;
E05-N

Chemical Fragment Codes (M3):

01 A424 A940 A960 C017 C100 C710 C720 C801 C803 C804 C805 C806 C807
F012 F016 F019 F431 F499 M1 M116 M119 M280 M320 M411 M510 M523 M530
M540 M630 M640 M782 M903 M904 Q121 R023 9812-C0101-M

02 A424 A940 A960 C017 C100 C710 C720 C801 C803 C804 C805 C806 C807
F012 F431 K0 K8 K840 L3 L354 L399 M210 M211 M263 M282 M312 M321 M332
M342 M373 M391 M411 M510 M521 M530 M540 M630 M640 M782 M903 M904
Q121 R023 9812-C0102-M

03 A424 A940 A960 C017 C100 C710 C720 C801 C803 C804 C805 C806 C807
F012 F016 F431 G010 G019 G100 K0 L3 L355 L399 M1 M123 M129 M134 M139
M280 M320 M411 M510 M521 M532 M540 M630 M640 M782 M903 M904 Q121
R023 9812-C0103-M

04 A400 A500 A600 A940 A950 A960 C000 C017 C100 C101 C107 C108 C500
C520 C550 C710 C720 C801 C802 C803 C804 C805 C806 C807 G010 G019
G020 G021 G029 G040 G100 G111 G112 G221 G299 H100 H102 H103 H141
H181 H713 H716 H721 H722 H723 K810 K850 K899 M121 M122 M124 M129
M143 M210 M211 M212 M213 M214 M215 M216 M220 M221 M222 M223 M224
M225 M226 M231 M232 M233 M273 M280 M281 M282 M283 M320 M411 M510
M520 M531 M532 M533 M540 M620 M630 M640 M782 M903 M904 Q121 R023
9812-C0104-M

05 A400 A500 A600 A910 A940 A950 A960 C000 C017 C100 C101 C107 C108
C500 C520 C550 C720 C801 C802 C803 C804 C805 C806 C807 G010 G019
G020 G021 G029 G040 G100 G111 G112 G221 G299 H100 H102 H103 H141
H181 H713 H716 H721 H722 H723 K810 K850 K899 M121 M122 M124 M129
M143 M210 M211 M212 M213 M214 M215 M216 M220 M221 M222 M223 M224
M225 M226 M231 M232 M233 M273 M280 M281 M282 M283 M320 M411 M510
M520 M531 M532 M533 M540 M620 M630 M640 M782 M903 M904 Q121 R023
9812-C0105-M

06 A400 A500 A600 A923 A940 A950 A960 C000 C017 C100 C101 C107 C108
C500 C520 C550 C720 C801 C802 C803 C804 C805 C806 C807 G010 G019
G020 G021 G029 G040 G100 G111 G112 G221 G299 H100 H102 H103 H141
H181 H713 H716 H721 H722 H723 K810 K850 K899 M121 M122 M124 M129
M143 M210 M211 M212 M213 M214 M215 M216 M220 M221 M222 M223 M224
M225 M226 M231 M232 M233 M273 M280 M281 M282 M283 M320 M411 M510
M520 M531 M532 M533 M540 M620 M630 M640 M782 M903 M904 Q121 R023
9812-C0106-M

07 A400 A500 A600 A923 A950 A960 C000 C107 C108 C500 C520 C720 C801
C802 C803 C804 C806 C807 G010 G019 G020 G021 G029 G040 G100 G111
G112 G221 G299 H100 H102 H103 H141 H181 H713 H716 H721 H722 H723
K810 K850 K899 M121 M122 M124 M129 M143 M210 M211 M212 M213 M214
M215 M216 M220 M221 M222 M223 M224 M225 M226 M231 M232 M233 M273
M280 M281 M282 M283 M320 M411 M510 M520 M531 M532 M533 M540 M620
M630 M640 M782 M903 M904 Q121 R023 9812-C0107-M

08 A313 A923 M210 M211 M212 M213 M214 M215 M216 M220 M221 M222 M223
M224 M225 M226 M231 M232 M233 M250 M283 M320 M411 M510 M520 M530
M540 M620 M782 M903 M904 Q121 R023 9812-C0108-M

09 A313 A910 A940 A960 C000 C017 C100 C101 C550 C720 C801 C802 C803
C804 C805 C806 C807 H401 H481 M210 M211 M212 M213 M214 M215 M216
M220 M221 M222 M223 M224 M225 M226 M231 M232 M233 M250 M272 M280
M281 M320 M411 M510 M520 M530 M540 M620 M630 M640 M782 M903 M904
Q121 R023 9812-C0109-M

10 A313 A923 A940 A960 C000 C017 C100 C101 C550 C720 C801 C802 C803
C804 C805 C806 C807 H401 H481 M210 M211 M212 M213 M214 M215 M216
M220 M221 M222 M223 M224 M225 M226 M231 M232 M233 M250 M272 M280
M281 M282 M320 M411 M510 M520 M530 M540 M620 M630 M640 M782 M903
M904 Q121 R023 9812-C0110-M

Polymer Indexing (PS):

001 018; G0033-R G0022 D01 D02 D51 D53; R02043 G0044 G0033 G0022 D01
D02 D12 D10 D51 D53 D58 D86; H0000; H0011-R; L9999 L2573 L2506;

L9999 L2528 L2506; H0237-R; L9999 L2595-R L2506; K9723; P1150

002 018; H0022 H0011; R00326 G0044 G0033 G0022 D01 D02 D12 D10 D51 D53 D58 D82; G0033-R G0022 D01 D02 D51 D53; P1252; L9999 L2528 L2506; K9723; P1150

003 018; H0022 H0011; R00326 G0044 G0033 G0022 D01 D02 D12 D10 D51 D53 D58 D82; R02043 G0044 G0033 G0022 D01 D02 D12 D10 D51 D53 D58 D86; P1252; L9999 L2528 L2506; K9723; P1150

004 018; R00326 G0044 G0033 G0022 D01 D02 D12 D10 D51 D53 D58 D82; G0033-R G0022 D01 D02 D51 D53; R02043 G0044 G0033 G0022 D01 D02 D12 D10 D51 D53 D58 D86; P1252; L9999 L2528 L2506; K9723; H0033 H0011; P1150

005 018; ND03

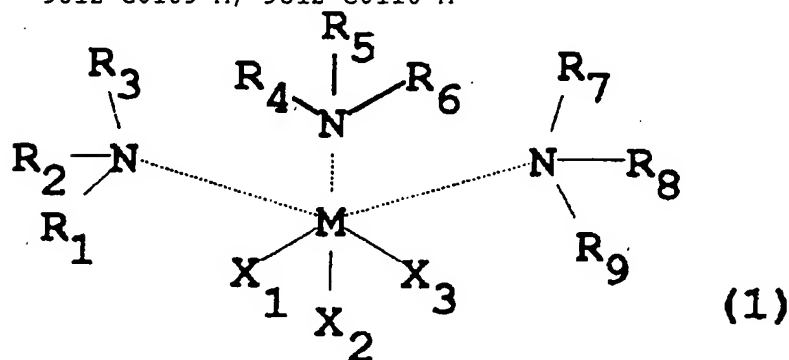
006 018; D01 D11 D10 D12 D18-R D22-R D31 D32 D33 D34 D35 D41 D50 D51-R D68 D70 F07-R F76 N- 5A 7A-R Tr-R D23 D22 D19 D18 D76 Cl 7A Cr 6B Tr; C999 C033 C000; C999 C293; C999 C248

007 018; D01 D00 D70 D68 D81 D82 D83 D84 D85 D86 D87 D88 D89 D90 D91 D92 D93 D94 D95 Al 3A O- 6A 7A-R D71; C999 C124 C113; C999 C293

008 018; D01 D23 D22 D75 D42 D50 D61-R F34 Cr 6B Tr; C999 C033 C000; C999 C157; C999 C248; C999 C293

009 018; D01 D23 D22 D33 D76 D41 D50 D93 N- 5A; C999 C033 C000; C999 C157; C999 C248; C999 C293

Generic Compound Numbers: 9812-C0101-M; 9812-C0102-M; 9812-C0103-M; 9812-C0104-M; 9812-C0105-M; 9812-C0106-M; 9812-C0107-M; 9812-C0108-M; 9812-C0109-M; 9812-C0110-M



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-7712

(43) 公開日 平成10年(1998) 1月13日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 F 4/623 10/00	MFG		C 0 8 F 4/623 10/00	MFG

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平8-165011

(22) 出願日 平成8年(1996) 6月25日

(71) 出願人 000005387

三井化学株式会社

東京都千代田区霞が関三丁目2番5号

(72) 発明者 鈴木 靖彦

山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号

三井石油化学工業株式会社内

(72) 発明者 林 哲雄

山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号

三井石油化学工業株式会社内

(72) 発明者 萬 清隆

山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号

三井石油化学工業株式会社内

(74) 代理人 弁理士 柳原 成

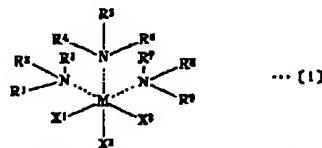
(54) 【発明の名称】 α -オレフィン多量体の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 特定の触媒を用いることにより、特定の α -オレフィン多量体を選択的に効率よく製造でき、特に α -オレフィンとしてエチレンを用いる場合、線状低密度ポリエチレン (LLDPE) のコモノマーとして有用な1-ヘキセンを選択的に効率よく製造することができる α -オレフィン多量体の製造方法を得る。

【解決手段】 一般式〔1〕で示される遷移金属化合物と、一般式〔2〕で示されるアルミニウム化合物との存在下に α -オレフィンを反応させる工程を含む α -オレフィン多量体の製造方法。

【化1】



【式中、Mは遷移金属であり、R¹~R⁴はそれぞれ水素原子、水酸基、直鎖または分岐状のアルキル基、アルケニル基もしくはアリアル基であって同一でも異なってもよく、置換基を有していてもよく、相互に結合して環または架橋を形成していてもよく、また2個が合体してアルキリデン基、アルケニリデン基もしくはアリーリデン基を形成していてもよく、X¹~X²は水素原子、ハロゲン原子、直鎖または分岐状のアルキル基であって同一でも異なってもよく、置換基を有していてもよい。】

R¹¹. Al(OR¹²). X. H. ...〔2〕

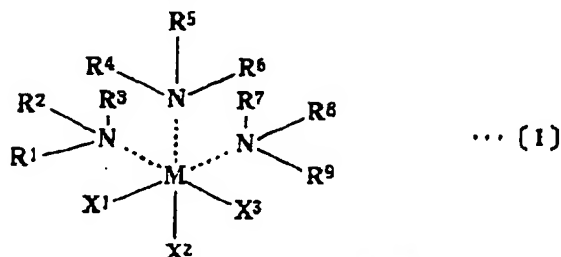
【式中、R¹¹、R¹²はそれぞれ炭数1~15の炭化水素基であり、同一でも異なってもよく、Xはハロゲン原子を表す、mは0<m≤3、nは0≤n<3、pは0≤p<3、qは0≤q<3のそれぞれの数であり、m+n+p+q=3である。】

【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式〔1〕で示される遷移金属化合物と、一般式〔2〕で示されるアルミニウム化合物との存

在下に、 α -オレフィンを反応させる工程を含む α -オレフィン多量体の製造方法。

【化1】



〔式中、Mは遷移金属であり、 $R^1 \sim R^9$ はそれぞれ水素原子、水酸基、直鎖または分岐状のアルキル基、アルケニル基もしくはアリール基であって、同一でも異なっているてもよく、置換基を有しているてもよく、相互に結合して環または架橋を形成しているてもよく、また2個が合体してアルキリデン基、アルケニリデン基もしくはアリーリデン基を形成しているてもよく、 $X^1 \sim X^3$ は水素原子、ハロゲン原子、直鎖または分岐状のアルキル基であって同一でも異なっているてもよく、置換基を有しているてもよい。〕

【請求項3】 アルミニウム化合物が一般式〔6〕～〔9〕から選ばれるものである請求項1または2記載の方法。

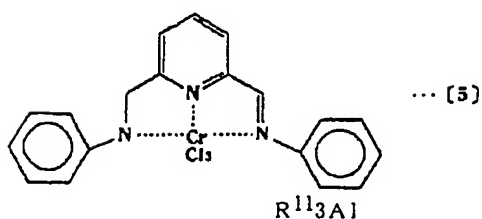
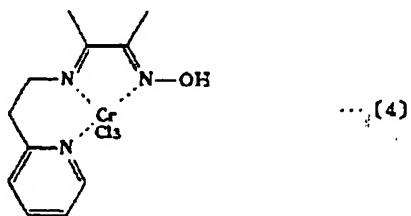
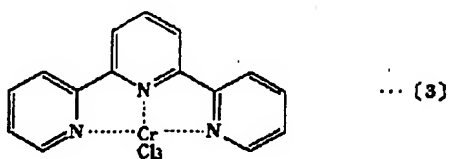
【化4】

【化2】 $R^{11}_m Al(OR^{12})_n X_p H_q$...〔2〕

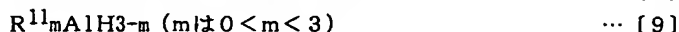
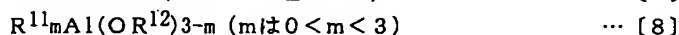
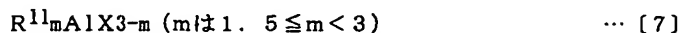
〔式中、 R^{11} 、 R^{12} はそれぞれ炭素数1～15の炭化水素基であり、同一でも異なっているてもよく、Xはハロゲン原子を表す。mは $0 < m \leq 3$ 、nは $0 \leq n < 3$ 、pは $0 \leq p < 3$ 、qは $0 \leq q < 3$ のそれぞれの数であり、 $m + n + p + q = 3$ である。〕

【請求項2】 遷移金属化合物が式〔3〕～〔5〕で示される化合物から選ばれるものである請求項1記載の方法。

【化3】



...〔6〕



〔式中、 R^{11} 、 R^{12} はそれぞれ炭素数1～15の炭化水素基であり、同一でも異なっているもよく、 X はハロゲンを表す。〕

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、 α -オレフィンの多量体（オリゴマー）の製造方法に関し、特にエチレンから線状低密度ポリエチレン（LLDPE）のコモノマーとして有用な1-ヘキセンを選択的に効率よく製造するのに適した α -オレフィン多量体の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】ポリオレフィン原料用の α -オレフィン多量体は、比較的低分子量の α -オレフィンを多量化することによって製造できる。近年、エチレンを多量化することによって製造できる1-ヘキセン、1-オクテンなどは、線状低密度ポリエチレン（LLDPE）のコモノマーとして有用であり、工業的にその重要性が増している。従来からエチレン等の α -オレフィンの多量化方法として、特定のクロム化合物と特定のアルミニウム化合物の組み合わせからなるクロム系触媒を使用する方法が知られている。

【0003】例えば、特公昭43-18707号公報には、一般式 MX_n で表され、クロムを含むVIA族の遷移金属化合物（M）とポリヒドロカルビルアルミニウムオキシド（X）からなる触媒系により、エチレンからヘ

キセン-1を得る方法が記されている。しかしこの方法は選択性が低く、1-ヘキセンと同時にポリエチレンが多く副生する。またポリエチレンの副生を押さえた条件では、触媒活性が低下するという問題点がある。

【0004】一方、特開平3-128904号公報には、クロム-ピロリル結合を有するクロム含有化合物とアルキル金属またはルイス酸とをあらかじめ反応させて得られた触媒を使用して α -オレフィンを三量化する方法が記載されている。しかしこの方法では、触媒活性が低く、効率よく多量化を行うことができないという問題点がある。

【0005】

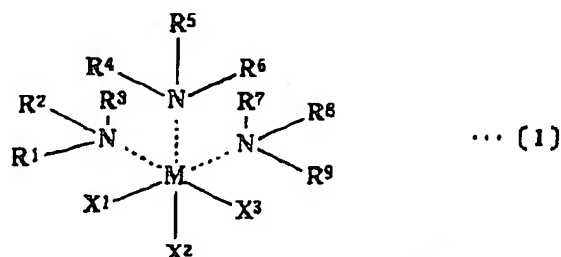
【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、特定の α -オレフィン多量体を選択的に効率よく製造することができ、特にエチレンから線状低密度ポリエチレン（LLDPE）のコモノマーとして有用な1-ヘキセンを選択的に効率よく製造することができる α -オレフィン多量体の製造方法を提案することである。

【0006】

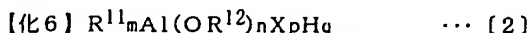
【課題を解決するための手段】本発明は次の α -オレフィン多量体の製造方法である。

（1）一般式〔1〕で示される遷移金属化合物と、一般式〔2〕で示されるアルミニウム化合物との存在下に、 α -オレフィンを反応させる工程を含む α -オレフィン多量体の製造方法。

【化5】



〔式中、Mは遷移金属であり、 $R^1 \sim R^9$ はそれぞれ水素原子、水酸基、直鎖または分岐状のアルキル基、アルケニル基もしくはアリール基であって、同一でも異なっているもよく、置換基を有しているもよく、相互に結合して環または架橋を形成しているもよく、また2個が合体してアルキリデン基、アルケニリデン基もしくはアリーリデン基を形成しているもよく、 $X^1 \sim X^3$ は水素原子、ハロゲン原子、直鎖または分岐状のアルキル基であって同一でも異なっているもよく、置換基を有しているもよい。〕

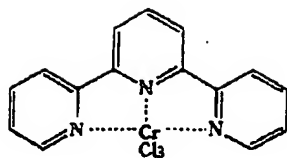


〔式中、 R^{11} 、 R^{12} はそれぞれ炭素数1～15の炭化水素基であり、同一でも異なっているもよく、 X はハロゲ

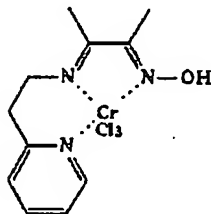
ン原子を表す。 m は $0 < m \leq 3$ 、 n は $0 \leq n < 3$ 、 p は $0 \leq p < 3$ 、 q は $0 \leq q < 3$ のそれぞれの数であり、 $m + n + p + q = 3$ である。〕

（2）遷移金属化合物が式〔3〕～〔5〕で示される化合物から選ばれるものである上記（1）記載の方法。

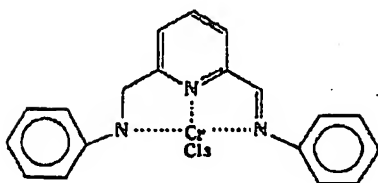
【化7】



... (3)



... (4)



... (5)

 R^{11}_3Al

... (6)

 $R^{11}_mAlX_{3-m}$ (m は1. $5 \leq m < 3$)

... (7)

 $R^{11}_mAl(OR^{12})_{3-m}$ (m は0 $< m < 3$)

... (8)

 $R^{11}_mAlH_{3-m}$ (m は0 $< m < 3$)

... (9)

〔式中、 R^{11} 、 R^{12} はそれぞれ炭素数1～15の炭化水素基であり、同一でも異なってもよく、Xはハロゲンを表す。〕

【0007】本発明において製造の対象となるのは α -オレフィン多量体（オリゴマー）であり、一般的には2～20量体、好ましくは3～10量体があげられる。原料となる α -オレフィンとしては、炭素数が2～30の置換または非置換の α -オレフィンが使用される。具体的には、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン、1-オクテン、3-メチル-1-ブテン、4-メチル-1-ペンテン等があげられる。特に、原料 α -オレフィンとしてエチレンが好適であり、エチレンからその三量体である1-ヘキセンを製造する方法に適しており、高収率かつ高選択的に1-ヘキセンを得ることができる。

【0008】本発明において α -オレフィンの多量化反応に用いる触媒は前記遷移金属化合物とアルミニウム化合物からなる触媒系である。遷移金属化合物は前記一般式〔1〕に示される化合物が使用され、アルミニウム化合物としては一般式〔2〕の化合物が使用される。

【0009】一般式〔1〕においてMで示される遷移金属としては特に限定されないが5～9族のものが好ましく、例えばバナジウム、クロム、マンガン、鉄、コバルト、モリブデンなどがあげられ、特にクロムが好ましい。一般式〔1〕の化合物はこれらから選ばれる少なくとも1種の遷移金属の錯体である。その代表的なものと

(3) アルミニウム化合物が一般式〔6〕～〔9〕から選ばれるものである上記(1)または(2)記載の方法。

【化8】

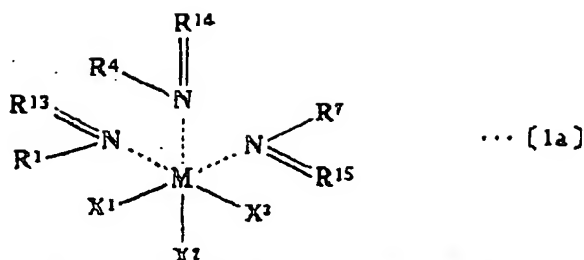
しては、バナジウム(III)錯体、クロム(III)錯体、マンガン(III)錯体、鉄(III)錯体、コバルト(II I)錯体、及びモリブデン(III)錯体等が挙げられ、特にクロム(III)錯体が好ましい。

【0010】一般式〔1〕において、 $R^1 \sim R^9$ はそれぞれ水素原子、水酸基、炭素数1～15、好ましくは1～8の直鎖または分岐状のアルキル基、アルケニル基もしくはアリール基であって、同一でも異なってもよく、置換基を有していてもよく、相互に結合して環または架橋を形成していてもよいが、2個が合体してアルキリデン基、アルケニリデン基もしくはアリーリデン基を形成しているのが好ましい。

【0011】この場合、各Nに結合するアルキリデン基、アルケニリデン基、もしくはアリーリデン基は、同じNに結合する $R^1 \sim R^9$ と結合して環を形成したり、また隣接するNに結合する $R^1 \sim R^9$ またはアルキリデン基、アルケニリデン基もしくはアリーリデン基と結合して架橋を形成しているのが好ましい。一般式〔1〕において、 $X^1 \sim X^3$ はそれぞれ水素原子、ハロゲン原子、直鎖または分岐状のアルキル基であって、同一でも異なってもよく、置換基を有していてもよい。

【0012】一般式〔1〕の遷移金属化合物の好ましい化合物として次の一般式〔1a〕の化合物があげられる。

【化9】



〔式中、M、R¹、R⁴、R⁷、X¹～X³は前記と同じものを示し、R¹³、R¹⁴、R¹⁵は炭素数1～15、好ましくは1～8のアルキリデン、アルケニリデンまたはアリーリデン基を示し、これらは相互して結合して環または架橋を形成していてもよい。〕

〔0013〕このような一般式〔1〕または〔2〕で示される遷移金属化合物の好ましい例として、前記式

〔3〕～〔5〕のものがあげられる。式〔3〕の化合物は α 、 α' 、 α'' -トリピリジニクロム (III) クロリドであり、 α 、 α' 、 α'' -トリピリジンと塩化クロム (III) THF (テトラヒドロフラン) 錯体とを反応させて製造することができる。式〔4〕の化合物は2, 6-ビス (2-フェニル-2-アザエテニル) ピリジニクロム (III) クロリドであり、2, 6-ビス (2-フェニル-2-アザエテニル) ピリジンと塩化クロム (II) THF 錯体とを反応させて製造することができる。式〔5〕の化合物はビス [3- (2-ピリジルエチルイミノ) -2-ブタノンオキシム] クロム (III) クロリドであり、ビス [3- (2-ピリジルエチルイミノ) -2-ブタノンオキシム] と三塩化クロム THF 錯体とを反応させて製造することができる。

〔0014〕一般式〔2〕で示されるアルミニウム化合物において、R¹¹、R¹²はそれぞれ炭素数1～15、好ましくは1～8の炭化水素基であり、同一でも異なってもよい。Xはハロゲンを示す。m、n、p、qは平均数であって、前記の値を示す。

〔0015〕このような一般式〔2〕でアルミニウム化合物の好ましい化合物として、前記一般式〔6〕～

〔9〕の化合物があげられる。一般式〔6〕～〔9〕においてR¹¹、R¹²としては炭素数1～15、好ましくは1～8のアルキル基、アルケニル基またはアリール基が好ましい。一般式〔8〕、〔9〕において、mは0<m<3、好ましくは1.5≤m<3である。

〔0016〕上記のアルミニウム化合物の具体例として、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、ジエチルアルミニウムモノクロリド、エチルアルミニウムジクロリド、ジエチルアルミニウムエトキシド、ジエチルアルミニウムヒドリド等があげられる。

〔0017〕本発明の α -オレフィン多量体の製造方法は、上記各触媒成分からなる触媒系を使用して溶媒中で原料の α -オレフィンの多量化を行い、多量体を回収す

る。遷移金属化合物の使用量は、溶媒1 liter当たり、通常 $1 \times 10^{-4} \sim 5$ g、好ましくは $1 \times 10^{-3} \sim 1$ gの範囲とされる。アルミニウム化合物の使用量は、遷移金属化合物1 g当たり、通常0.01 mmol～10000 mmol、好ましくは0.1 mmol～10000 mmolの範囲とされる。

〔0018〕溶媒としてはペンタン、ヘキサン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカリン等の直鎖状または脂環式の飽和炭化水素、ベンゼン、トルエン、エチルベンゼン、キシレン、メシチレン、テトラリン等の芳香族炭化水素、ジクロロメタン、クロロホルム、四塩化炭素ジクロロエタン等の鎖状塩素化炭化水素、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン等の塩素化芳香族炭化水素等が使用される。これらは単独であるいは混合溶媒として使用することができる。特にベンゼン、トルエン、エチルベンゼン、キシレン、メシチレン、テトラリン等の芳香族炭化水素が高い触媒活性が得られるため好適である。

〔0019〕反応温度は、通常0～160℃、好ましくは50～150℃の範囲とされる。反応圧力は常圧ないし200 Kg/cm²、好ましくは5～100 Kg/cm²の範囲とされる。反応時間は特に限定されず、適宜設定できる。本発明において、遷移金属化合物およびアルミニウム化合物と原料 α -オレフィンの接触の仕方は特に限定されず、選択的に多量化反応を行わせることができ、原料 α -オレフィンから多量体を選択的に製造することができる。

〔0020〕

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施例について説明する。

〔0021〕参考例1 式〔3〕の化合物の合成

α 、 α' 、 α'' -トリピリジン0.5 g (2.1 mmol) と塩化クロム (III) THF 錯体1.0 g (2.7 mmol)、塩化メチレン30 mlをアルゴン雰囲気下、室温で3時間攪拌し、析出した結晶をろ過し、式〔3〕の化合物である α 、 α' 、 α'' -トリピリジニクロム (III) クロリド0.68 gを得た (収率83%)。そのFDマスペクトル分析の結果を以下に示す。

FD-MS 390 (M⁺)

〔0022〕参考例2 式〔4〕の化合物の合成

攪拌および還流装置を備えた200 mlの容器に窒素雰

雰囲気下、ピリジン-2, 6-カルボキシアルデヒド3.0g (22.2mmol)、アニリン5.0g (53.4mmol)、メタノール100mlを入れ、50℃で8時間撹拌を行った。放冷した後、生じた結晶をろ過し、2, 6-ビス(2-フェニル-2-アザエテニル)ピリジン3.1gを得た(収率49%)。その¹H NMRの結果を以下に示す。

¹H NMR (CDCl₃, δ, ppm)

7.20-7.60 (m, 10H)

8.01 (d, 1H, 9.0Hz)

8.32 (d, 2H, 9.0Hz)

8.76 (s, 2H)

【0023】得られた2, 6-ビス(2-フェニル-2-アザエテニル)ピリジン0.6g (2.1mmol)と塩化クロム(III) THF錯体1.0g (2.7mmol)、塩化メチレン30mlをアルゴン雰囲気下、室温で3時間撹拌し、析出した結晶をろ過し、式〔4〕の化合物である2, 6-ビス(2-フェニル-2-アザエテニル)ピリジンクロム(III)クロリド0.85gを得た(収率72%)。そのFDマスペクトルの分析の結果を以下に示す。

FD-MS. 442 (M⁺)

【0024】参考例3 式〔5〕の化合物の合成
ビス〔3-(2-ピリジルエチルイミノ)-2-ブタノンオキシム〕440mg (2.1mmol)とジクロロメタン20mlをアルゴン雰囲気下に撹拌し、三塩化クロムTHF錯体800mg (2.1mmol)ジクロロメタン溶液10mlを滴下した。室温で3時間撹拌した後、析出した結晶をろ過し、乾燥させ、式〔5〕の化合

物であるビス〔3-(2-ピリジルエチルイミノ)-2-ブタノンオキシム〕クロム(III)クロリドの緑色結晶530mgを得た(収率69%)。

【0025】実施例1

加熱乾燥した50ccのオートクレーブを加熱状態で組立てた後、真空窒素置換した。このオートクレーブに窒素雰囲気下、参考例1で得た式〔3〕の化合物(0.50mmol)、トリエチルアルミニウム(5.0mmol)およびトルエン10mlを加え、エチレンの全圧が30Kg/cm²になるまでエチレンを導入し、温度を130℃に維持した。1時間後、オートクレーブ中にエタノールを加え反応を停止した。オートクレーブの圧力を解除して脱ガスを行い、ガス分析をガスクロマトグラフィーにより行った。反応液中の生成物の分析もガスクロマトグラフィーにより行った。本実施例においてオートクレーブの内壁面を観察した結果、副生ポリマーの付着は認められなかった。ガスクロマトグラフィーによるα-オレフィン多量体の組成分析の結果を表1に示した。

【0026】実施例2～3、比較例1

実施例1において表1に示すように、触媒の種類を変更した以外は、実施例1と同様に反応操作を行った。ガスクロマトグラフィーによるα-オレフィン多量体の組成分析の結果を表1に示した。実施例2～3においてオートクレーブの内壁面を観察した結果、副生ポリマーの付着は認められなかった。比較例1の場合には、副生ポリマー付着が認められた。

【0027】

【表1】

表 1

	触 媒	選択率 (%)		触媒活性* (ターンオーバー)
		ヘキセン	その他	
実施例1	式〔3〕	77	23	11
実施例2	式〔4〕	59	41	128
実施例3	式〔5〕	42	58	6
比較例1	CrCl ₃	9	91	330

*オリゴマー生成量より、エチレン基準で算出

【0028】

【発明の効果】本発明によれば、特定の触媒を用いることにより、特定のα-オレフィン多量体を選択的に効率よく製造することができ、特にα-オレフィンとしてエ

チレンを用いる場合、線状低密度ポリエチレン(LLDPE)のコモノマーとして有用な1-ヘキセンを選択的に効率よく製造することができる。

【手続補正書】

【提出日】平成8年9月12日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

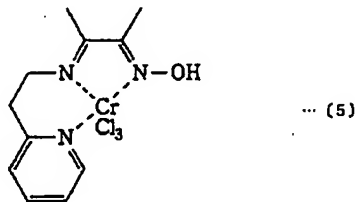
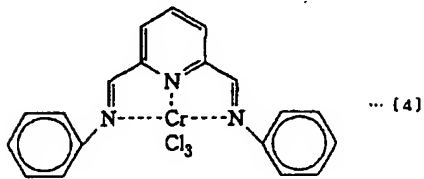
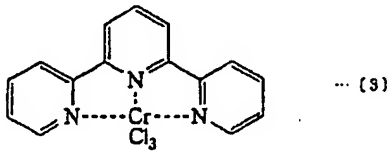
【補正対象項目名】請求項2

【補正方法】変更

【補正内容】

【請求項2】 遷移金属化合物が式〔3〕～〔5〕で示される化合物から選ばれるものである請求項1記載の方法。

【化3】



【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0006

【補正方法】変更

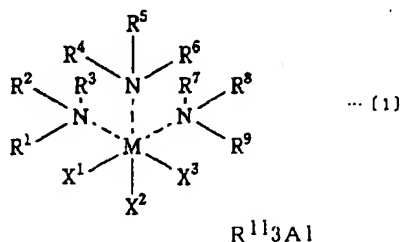
【補正内容】

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明は次のα-オレフィン多量体の製造方法である。

(1) 一般式〔1〕で示される遷移金属化合物と、一般式〔2〕で示されるアルミニウム化合物との存在下に、α-オレフィンを反応させる工程を含むα-オレフィン多量体の製造方法。

【化5】



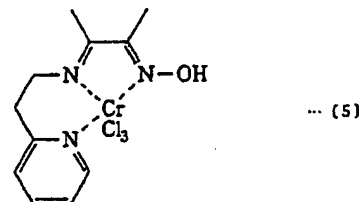
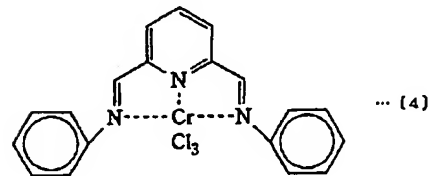
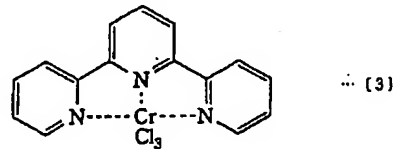
〔式中、Mは遷移金属であり、 $R^1 \sim R^9$ はそれぞれ水素原子、水酸基、直鎖または分岐状のアルキル基、アルケニル基もしくはアリール基であって、同一でも異なってもよく、置換基を有していてもよく、相互に結合して環または架橋を形成していてもよく、また2個が合体してアルキリデン基、アルケニリデン基もしくはアリーリデン基を形成していてもよく、 $X^1 \sim X^3$ は水素原子、ハロゲン原子、直鎖または分岐状のアルキル基であって同一でも異なってもよく、置換基を有していてもよい。〕

【化6】 $R^{11}mAl(OR^{12})nXpHq$... (2)

〔式中、 R^{11} 、 R^{12} はそれぞれ炭素数1～15の炭化水素基であり、同一でも異なってもよく、Xはハロゲン原子を表す。mは $0 < m \leq 3$ 、nは $0 \leq n < 3$ 、pは $0 \leq p < 3$ 、qは $0 \leq q < 3$ のそれぞれの数であり、 $m + n + p + q = 3$ である。〕

(2) 遷移金属化合物が式〔3〕～〔5〕で示される化合物から選ばれるものである上記(1)記載の方法。

【化7】



(3) アルミニウム化合物が一般式〔6〕～〔9〕から選ばれるものである上記(1)または(2)記載の方法。

【化8】

... (6)

$$R^{11}{}_mAlX_{3-m} \quad (mは1.5 \leq m < 3) \quad \dots [7]$$

$$R^{11}{}_mAl(OR^{12})_{3-m} \quad (mは0 < m < 3) \quad \dots [8]$$

$$R^{11}{}_mAlH_{3-m} \quad (mは0 < m < 3) \quad \dots [9]$$

〔式中、 R^{11} 、 R^{12} はそれぞれ炭素数1～15の炭化水素基であり、同一でも異なっているもよく、Xはハロゲンを表す。〕

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0013

【補正方法】変更

【補正内容】

【0013】このような一般式〔1〕で示される遷移金属化合物の好ましい例として、前記式〔3〕～〔5〕のものがあげられる。式〔3〕の化合物は α 、 α' 、 α'' -トリピリジニウムクロム(III)クロリドであり、 α 、 α' 、 α'' -トリピリジンと塩化クロム(III)THF(テトラヒドロフラン)錯体とを反応させて製造することができる。式〔4〕の化合物は2,6-ビス(2-フェニル-2-アザエチル)ピリジニウムクロム(III)クロリドであり、2,6-ビス(2-フェニル-2-アザエチル)ピリジンと塩化クロム(III)THF錯体とを反応させて製造することができる。式〔5〕の化合物は〔3-(2-ピリジルエチルイミノ)-2-ブタノンオキシム〕クロム(III)クロリドであり、〔3-(2-ピリジルエチルイミノ)-2-ブタノンオキシム〕と三塩化クロムTHF錯体とを反応させて製造することができる。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0015

【補正方法】変更

【補正内容】

【0015】このような一般式〔2〕のアルミニウム化合物の好ましい化合物として、前記一般式〔6〕～

〔9〕の化合物があげられる。一般式〔6〕～〔9〕において R^{11} 、 R^{12} としては炭素数1～15、好ましくは1～8のアルキル基、アルケニル基またはアリール基が

好ましい。一般式〔8〕、〔9〕において、 m は $0 < m < 3$ 、好ましくは $1.5 \leq m < 3$ である。

【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0018

【補正方法】変更

【補正内容】

【0018】溶媒としてはペンタン、ヘキサン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカリン等の直鎖状または脂環式の飽和炭化水素、ベンゼン、トルエン、エチルベンゼン、キシレン、メシチレン、テトラリン等の芳香族炭化水素、ジクロロメタン、クロロホルム、四塩化炭素、ジクロロエタン等の鎖状塩素化炭化水素、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン等の塩素化芳香族炭化水素などが使用される。これらは単独あるいは混合溶媒として使用することができる。特にベンゼン、トルエン、エチルベンゼン、キシレン、メシチレン、テトラリン等の芳香族炭化水素が高い触媒活性が得られるため好適である。

【手続補正6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0024

【補正方法】変更

【補正内容】

【0024】参考例3 式〔5〕の化合物の合成

〔3-(2-ピリジルエチルイミノ)-2-ブタノンオキシム〕440mg (2.1mmol)とジクロロメタン20mlをアルゴン雰囲気下に攪拌し、三塩化クロムTHF錯体800mg (2.1mmol)ジクロロメタン溶液10mlを滴下した。室温で3時間攪拌した後、析出した結晶をろ過し、乾燥させ、式〔5〕の化合物である〔3-(2-ピリジルエチルイミノ)-2-ブタノンオキシム〕クロム(III)クロリドの緑色結晶530mgを得た(収率69%)。